

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-012773

(43)Date of publication of application : 16.01.1996

(51)Int.Cl. C08J 5/18
B29C 71/02
C08G 73/10
C08J 7/00
C08L 79/08
G11B 5/704
// B29K 79:00
B29L 7:00

(21)Application number : 07-094287

(71)Applicant : UBE IND LTD

(22)Date of filing : 27.03.1995

(72)Inventor : INOUE HIROSHI
HIRANO TETSU HARU
SASAKI YOSHIKAZU

(54) PRODUCTION OF ROUGH-SURFACE POLYIMIDE FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce a rough-surface polyimide film excellent in strengths, heat resistance, durability and running performance.

CONSTITUTION: A process for producing a rough-surfaced polyimide film containing 104-108 fine protrusions with diameters of 0.01-2 μ m per mm² of the surface, comprising casting a polyamic acid obtained from an aromatic tetracarboxylic acid comprising 15-85mol%, based on the whole tetracarboxylic acid component, biphenyltetracarboxylic acid and 85-15mol% pyromellitic acid and an aromatic diamine comprising 30-100mol%, based on the whole aromatic diamine component, phenylenediamine and 70-0mol% diaminodiphenyl ether over a support, heating the cast polyamic acid to obtain a self-supporting film, peeling this film from the support, and heating it under the conditions in which the maximum heating temperature is higher than the glass transition temperature of the aromatic polyimide film to be obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

25.04.1995

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

BEST AVAILABLE COPY

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2722333

[Date of registration] 28.11.1997

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-12773

(43)公開日 平成8年(1996)1月16日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 5/18	C F G			
B 2 9 C 71/02		2126-4F		
C 0 8 G 73/10	N T F			
C 0 8 J 7/00	3 0 1			
C 0 8 L 79/08	L Q Z			

審査請求 有 発明の数 3 F D (全 8 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平7-94287	(71)出願人	000000206
(62)分割の表示	特願昭61-106241の分割		宇部興産株式会社
(22)出願日	昭和61年(1986)5月8日		山口県宇部市西本町1丁目12番32号
		(72)発明者	井上 浩
			大阪府枚方市中宮北町3番10号 宇部興産株式会社枚方樹脂研究所内
		(72)発明者	平野 徹治
			大阪府枚方市中宮北町3番10号 宇部興産株式会社枚方樹脂研究所内
		(72)発明者	佐々木 義和
			大阪府枚方市中宮北町3番10号 宇部興産株式会社枚方樹脂研究所内
		(74)代理人	弁理士 柳川 泰男

(54)【発明の名称】 粗面化ポリイミドフィルムの製造法

(57)【要約】

【目的】 強度と耐熱性に優れた粗面化ポリイミドフィルムの製法を提供する。

【構成】 全芳香族テトラカルボン酸成分に対して15～85モル%のビフェニルテトラカルボン酸類と85～15モル%のピロメリット酸類とからなる芳香族テトラカルボン酸成分と、全芳香族ジアミン成分に対して30～100モル%のフェニレンジアミン類と70～0モル%のジアミノジフェニルエーテル類とからなる芳香族ジアミン成分から得られたポリアミック酸を支持体上に流延、加熱して自己支持性フィルムを得、その自己支持性フィルムを支持体より剥離した後、最高加熱温度が、得られる芳香族ポリイミドフィルムのガラス転移温度よりも高くなる条件で加熱する工程を含む、フィルム表面に直径0.02～2μmの微細突起が10⁴～10⁸個/mm²の範囲の数で存在する粗面化ポリイミドフィルムの製法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】全芳香族テトラカルボン酸成分に対して15～85モル%のピフェニルテトラカルボン酸類と85～15モル%のピロメリット酸類とからなる芳香族テトラカルボン酸成分と、全芳香族ジアミン成分に対して30～100モル%のフェニレンジアミン類と70～0モル%のジアミノジフェニルエーテル類とからなる芳香族ジアミン成分から得られたポリアミック酸を支持体上に流延、加熱して自己支持性フィルムを得る工程、そしてその自己支持性フィルムを支持体より剥離したのち、最高加熱温度が、得られる芳香族ポリイミドフィルムのガラス転移温度よりも高くなる条件で加熱する工程を含むことを特徴とする、フィルム表面に直径0.02～2μmの微細突起が10'～10°個/mm²の範囲の数で存在する粗面化ポリイミドフィルムの製造法。

【請求項2】最高加熱温度を、得られる芳香族ポリイミドフィルムのガラス転移温度よりも20℃以上高くする請求項1記載の粗面化ポリイミドフィルムの製造法。

【請求項3】最高加熱温度を、得られる芳香族ポリイミドフィルムのガラス転移温度よりも30～200℃の範囲で高くする請求項1記載の粗面化ポリイミドフィルムの製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、粗面化ポリイミドフィルムの製造法に関するものである。さらに詳しくは本発明は、特に高密度記録媒体用のベースフィルムとして有用な粗面化ポリイミドフィルムの製造法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】磁気テープなどの磁気記録媒体の非磁性支持体（ベースフィルム）として、従来よりポリエチレンテレフタレートなどのポリエステルからなるフィルムが一般的に用いられてきたが、最近では耐熱性や強度などに優れた芳香族ポリイミドフィルムの使用が提案されている。非磁性支持体の特性として、上記のように耐熱性や強度は非常に重要なものであるが、同時に、支持体の表面状態が適当な状態にあることも、優れた磁気記録媒体を得るためには重大な要件となる。すなわち磁性物質層をベースフィルムの表面に蒸着等により形成した金属薄膜タイプの磁気記録媒体は高密度記録が可能であるが、このように形成された磁性層はその厚さが非常に薄いため、使用するベースフィルムの表面形態がそのまま磁性層の表面形態となって現われる傾向がある。このため、ベースフィルムの表面が粗すぎると電磁変換特性が悪くなるという問題があり、例えば出力の低下やドロップアウトの増加が発生する。一方、逆に電磁変換特性を向上させる目的でフィルム表面を鏡面のような高度に平滑な状態にするとすべり性が著しく低下し、テープの走行性や耐久性が悪くなるという問題がある。

【0003】上記の理由により、テープの走行性、耐摩耗性及び耐久性の向上のためにテープ表面に適度な凹凸を付与する方法が種々提案されている。例えば、テープ表面に微粒子を含んだ塗布液をコーティングする方法、微粒子をベースフィルム中に添加してフィルム表面に微細突起を付与する方法、ベースフィルム表面にポリマー溶液をコーティングした後、フィルムを延伸することにより不連続膜を形成する方法等が提案されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の方法では、微粒子の分散、分級、濾過工程あるいは、コーティング工程や延伸工程を従来のフィルム製膜工程に組込む必要があり、これらの工程は精度の要求が厳しく、装置類も高価であり、フィルム製造の運転管理も難しくなる場合が多い。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、強度および耐熱性に優れ、磁気記録媒体のような高密度記録媒体のベースフィルムとして使用するのに特に適した適度の凹凸を有するポリイミドフィルムの製造法を提供することを主な目的とする。本発明は、全芳香族テトラカルボン酸成分に対して15～85モル%のピフェニルテトラカルボン酸類と85～15モル%のピロメリット酸類とからなる芳香族テトラカルボン酸成分と、全芳香族ジアミン成分に対して30～100モル%のフェニレンジアミン類と70～0モル%のジアミノジフェニルエーテル類とからなる芳香族ジアミン成分から得られたポリアミック酸を支持体上に流延、加熱して自己支持性フィルムを得る工程、そしてその自己支持性フィルムを支持体より剥離したのち、最高加熱温度が、得られる芳香族ポリイミドフィルムのガラス転移温度よりも高くなる条件で加熱する工程を含むことを特徴とする、フィルム表面に直径0.02～2μmの微細突起が10'～10°個/mm²の範囲の数で存在する粗面化ポリイミドフィルムの製造法にある。

【0006】以下、本発明について、代表的な実施の態様を示して詳しく説明する。本発明の粗面化ポリイミドの製造法において使用される芳香族ポリアミック酸は、全芳香族テトラカルボン酸成分に対して15～85モル%のピフェニルテトラカルボン酸類と85～15モル%のピロメリット酸類とからなる芳香族テトラカルボン酸成分と、全芳香族ジアミン成分に対して30～100モル%のフェニレンジアミン類と70～0モル%のジアミノジフェニルエーテル類とからなる芳香族ジアミン成分を、実質的に等モル使用し、有機極性溶媒中にて重合して得られる芳香族ポリアミック酸である。ピフェニルテトラカルボン酸類としては、ピフェニルテトラカルボン酸、その二無水物、またはその低級アルキルエステル、さらにそれらの混合物を挙げることができる。ピフェニルテトラカルボン酸類としては、2,3',3,4'-ピフェニル

テトラカルボン酸類、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸類を好適に挙げることができる。

【0007】ピロメリット酸類としては、ピロメリット酸、その二無水物、またはその低級アルキルエステル、さらにそれらの混合物を挙げることができる。上記芳香族テトラカルボン酸成分には、全芳香族テトラカルボン酸成分に対して70モル%以下、好ましくは50モル%以下、さらに好ましくは30モル%以下、の量にて他の芳香族テトラカルボン酸類を使用してもよい。そのような他の芳香族テトラカルボン酸類の例としては、3,3', 4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)メタン、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エーテル、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ホスフィン、およびこれらのカルボン酸の無水物、低級アルキルエステルなどを挙げることができる。

【0008】フェニレンジアミン類としては、1,4-ジアミノベンゼン(パラフェニレンジアミン)、1,3-ジアミノベンゼン、1,2-ジアミノベンゼンなどを挙げることができる。芳香族ジアミン成分として、全芳香族ジアミン成分に対して70モル%以下、好ましくは50モル%以下、さらに好ましくは30モル%以下、そして好ましくは1モル%以上、さらに好ましくは5モル%以上の量にて、ジアミノジフェニルエーテル類を併用することもできる。そのようなジアミノジフェニルエーテル類としては、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,4-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジアミノジフェニルエーテルを好適に挙げることができる。芳香族ジアミン成分には、全芳香族ジアミン成分に対して70モル%以下、好ましくは50モル%以下、さらに好ましくは30モル%以下、の量にて他の芳香族ジアミン類を使用してもよい。そのような他の芳香族ジアミン成分としては、4,4'-ジアミノジフェニルチオエーテルなどのジフェニルチオエーテル系ジアミン、3,3'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノベンゾフェノンなどのベンゾフェノン系ジアミン、3,3'-ジアミノジフェニルホスフィン、4,4'-ジアミノジフェニルホスフィンなどのジフェニルホスフィン系ジアミン、3,3'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルメタンなどのジフェニルメタン系ジアミンなどを挙げることができる。

【0009】重合反応は、各モノマー成分および/または両モノマー成分が生成するオリゴマー、または低分子のポリアミック酸を均一に溶解する有機極性溶媒を用いて行なう。そのような有機極性溶媒の例としては、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N-メチルカプロラクタムなどのアミド系溶媒、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルフォスホルアミド、ジメチルスルホン、テトラメチレンスルホン、ジメチルテトラメチレンスルホン、ピリジン、エチレングリコールなどを挙げることができる。これら

の有機極性溶媒は、ベンゼン、トルエン、ベンゾニトリル、キシレン、ソルベントナフサ、およびジオキサンのような他の有機溶媒と混合して使用することもできる。各モノマー成分を重合してポリアミック酸を製造する反応液に任意に公知の添加成分を添加することもできる。

【0010】重合反応の実施に際して、有機極性溶媒中の全モノマーの濃度は5~40重量%、好ましくは6~35重量%、特に好ましくは10~30重量%とされる。芳香族テトラカルボン酸成分と芳香族ジアミン成分との重合反応は、例えば、それぞれを実質的に等モルにて混合し、反応温度100℃以下、好ましくは80℃以下で約0.2~60時間の反応を行なわせることにより実施する。本発明のポリイミドフィルムの製造に利用されるポリアミック酸溶液は、30℃で測定した回転粘度が約0.1~50000ポイズ、特に0.5~30000ポイズ、さらに好ましくは1~20000ポイズ程度のものであることが、このポリアミック酸溶液を取り扱う作業性の面から好ましい。従って、重合反応は、生成するポリアミック酸が上記のような粘度を示す程度にまで実施することが望ましい。

【0011】本発明のポリイミドフィルムの製造に際しては、たとえば、まず前述の芳香族ポリアミック酸の溶液を、まず適当な支持体(例えば、金属、セラミック、プラスチック製のロール、または金属ベルト、あるいは金属薄膜テープが供給されつつあるロールまたはベルト)の表面上に流延して、約10~2000μm、特に20~1000μm程度の均一な厚さのポリアミック酸溶液を膜状態に形成し、次いで熱風、赤外線等の熱源を利用して60~160℃に加熱して、溶剤を徐々に除去することにより、自己支持性になるまで前乾燥を行い、該支持体より自己支持性フィルムを剥離する。剥離される自己支持性フィルムは、その加熱減量が10~65重量%の範囲にあることが好ましく、さらに15~60重量%の範囲にあることが特に好ましい。ポリアミック酸溶液からポリイミドフィルムを製造するに際しては、ポリアミック酸溶液に任意に公知の添加成分を添加してもよい。上記の自己支持性フィルムの加熱減量とは、測定対称のフィルムを420℃で20分間乾燥し、乾燥前の重量W₁と乾燥後の重量W₂とから次式によって求めた値である。

$$\text{加熱減量(重量\%)} = \{ (W_1 - W_2) / W_1 \} \times 100$$

【0012】次に、上記自己支持性フィルムを、フィルムに含まれる溶媒の除去及びアミド・酸結合のイミド結合への転換を行うために、約100℃以上の温度で加熱し、これにより芳香族ポリイミドフィルムを製造する。この芳香族ポリイミドフィルムを製造する時の最高加熱温度を該芳香族ポリイミドのガラス転移温度(T_g)以上、好ましくはT_gよりも20℃以上、さらに好ましくは30~200℃、とくに好ましくは50~160℃の

温度にすることにより、生成する芳香族ポリイミドフィルム表面に、目的の条件に於て微細突起を形成することができる。上記の加熱条件にて得られた芳香族ポリイミドフィルム表面上に形成される微細突起の大きさの大部分は $0.02 \sim 2 \mu\text{m}$ の範囲にある。ここで言う微細突起の大きさは、フィルム表面を電子顕微鏡で1万倍に拡大した場合に観察される微細突起の最大径部分の長さを言う。本発明で製造法で得られる芳香族ポリイミドフィルム表面上に形成されている直径が $0.02 \sim 2 \mu\text{m}$ の微細突起数は $10^4 \sim 10^6$ 個/ mm^2 であり、好ましくは $10^5 \sim 10^6$ 個/ mm^2 の範囲にあり、更に好ましくは $10^6 \sim 10^8$ 個/ mm^2 の範囲にある。この微細突起の数は、フィルム表面を電子顕微鏡で1万倍に拡大した時に観察される突起の最大径が $0.02 \mu\text{m}$ 以上のものについて個数を数えて得られる数値である。

【0013】芳香族ポリイミドフィルム表面上に形成される微細突起の大きさと個数は、芳香族ポリイミドフィルムの組成、ガラス転移温度と最高加熱温度によって変化する。一般的な傾向としてガラス転移温度と最高加熱温度の差が大きくなるほど、フィルム表面上に形成される微細突起の大きさが上記の範囲内で大きくなり、またその個数が増大する。さらに芳香族ジアミン成分として4,4'-ジアミノジフェニルエーテル成分を使用した場合に、そしてその使用量が多くなるほど、フィルム表面上に形成される微細突起の大きさと個数が増加する傾向がある。また、ポリアミック酸フィルムをポリイミドフィルムに変換する際における最高加熱温度が同じであっても、昇温速度の相違により表面の微細突起の形成される様子が異なる場合がある。また、一般的に言えば、フィルム厚みが薄くなると微細突起の大きさ、個数が減少する傾向がある。本発明で得られる粗面化ポリイミドフィルムの厚みは、通常 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲にあり、好ましくは $2 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲にある。

【0014】

【発明の効果】本発明で得られる粗面化芳香族ポリイミドフィルムは、芳香族カルボン酸成分として、それぞれ特定量のピフェニルテトラカルボン酸類とピロメリット酸類とを併用して得られたものであり、そのような芳香族ポリイミドフィルムは、優れた機械的物性、例えば高い引張強度（通常は約 20 kg/mm^2 以上、 25 kg/mm^2 以上のものが多い）、適度な弾性率（通常は約 $300 \sim 900 \text{ kg/mm}^2$ ）を有し、また優れた熱的性質、例えば、高い二次転移温度（通常は約 300°C 以上）、高い熱分解温度（通常は約 400°C 以上）を有するため、特に磁気テープなどの磁気記録媒体の支持体として優れた特性を示す。また、本発明で得られる粗面化ポリイミドフィルムは、その表面に適度な量の微細突起を有するため、その上に磁気記録層を形成した場合に、記録層の表面が、ほぼ同等な適度な量の微細突起を有するようになる。従って、磁気記録媒体用ベースフィ

ルム、特に金属薄膜磁気記録媒体用ベースフィルムとして使用した場合、得られる磁気記録媒体の電磁変換特性が良好になり、走行性、耐久性もすぐれたものとなる。

【0015】

【実施例】以下の実施例と比較例における各々の物性値および特性の評価方法は以下の通りである。

(1) ガラス転移温度：理学電気二製TMA装置で引張法により求めた。

(2) 微細突起数：フィルム表面を電子顕微鏡で1万倍で観察し、突起の最大径が $0.02 \mu\text{m}$ 以上のものについて個数を数えた。

(3) 電磁変換特性：中心周波数 4.5 MHz で記録、再生した場合のS/N比（相対値）を比較例14を基準（0 dB）として測定した。

A：出力が-3 dBより大きい。

B：出力が-3 dBより小さい。

(4) 走行性：テープ走行の乱れによる画面のみだれを観察した。

A：走行性順調で再生画面のみだれなし。

B：走行性が悪く再生画面のみだれる。

(5) 耐久性：100回走行させた後の磁性面のすり傷や出力低下をみた。

A：すり傷が殆どないか、弱いすり傷。出力低下が-3 dBより小さい。

B：強いすり傷が認められる。出力低下が-3 dBより大きい。

【0016】【実施例1】内容積1リットルの円筒型重合槽に、N,N-ジメチルアセトアミド 44.8 g 、p-フェニレンジアミン（PPD） 22.709 g （ 0.21 モル）、そして4,4'-ジアミノジフェニルエーテル（4,4'-DADE） 18.022 g （ 0.09 モル）を入れ、窒素中室温（約 30°C ）で攪拌した。この溶液に3,3',4,4'-ピフェニルテトラカルボン酸二無水物（s-BPD A） 44.133 g （ 0.15 モル）およびピロメリット酸二無水物（PMDA） 32.718 g （ 0.15 モル）を添加し、6時間攪拌してポリアミック酸の溶液を得た。この溶液の対数粘度（ 30°C 、 0.5 g/100 mL 、N,N-ジメチルアセトアミド）は 2.54 であり、回転粘度は 2400 ポイズ（ 30°C ）であった。粘度は東京計器二製E粘度計を使用して測定した。上記のポリアミック酸溶液をガラス板上に流延してポリアミック酸溶液の皮膜を形成し、その皮膜を 120°C の熱風で20分間乾燥して溶媒を留去して、ポリアミック酸フィルムを製造した。次に、ポリアミック酸フィルムをガラス板からはがした。このフィルムの加熱減量は 34.1 重量%であった。このポリアミック酸フィルムを金属枠にとり付けて、熱風乾燥器内で 200°C から 400°C まで20分間で昇温して、厚さ $35 \mu\text{m}$ の芳香族ポリイミドフィルムを作成した。この芳香族ポリイミドフィルムのガラス転移温度は 360°C であり、得られた芳香族ポリイ

ミドフィルム表面の微細突起数は 5.0×10^6 個/ mm^2 であった。

【0017】【実施例2】ポリアミック酸の最高加熱温度を 450°C （ポリイミドの $T_g = 360^\circ\text{C}$ ）とし、 200°C から 450°C まで25分間で昇温させた以外は実施例1と同様にして、厚さ $35\mu\text{m}$ の芳香族ポリイミドフィルムを製造した。この芳香族ポリイミドフィルム表面の微細突起数は 2.6×10^7 個/ mm^2 であった。

【0018】【実施例3】ポリアミック酸の最高加熱温度を 450°C （ポリイミドの $T_g = 360^\circ\text{C}$ ）とし、 200°C から 450°C まで25分間で昇温させた後、 450°C にて5分間の加熱を行なった以外は実施例1と同様にして、厚さ $21\mu\text{m}$ の芳香族ポリイミドフィルムを製造した。この芳香族ポリイミドフィルム表面の微細突起数は 2.3×10^7 個/ mm^2 であった。

【0019】【実施例4】ポリアミック酸の最高加熱温度を 450°C （ポリイミドの $T_g = 360^\circ\text{C}$ ）とし、 200°C から 450°C まで25分間で昇温させた後、 450°C にて5分間の加熱を行なった以外は実施例1と同様にして、厚さ $10\mu\text{m}$ の芳香族ポリイミドフィルムを製造した。この芳香族ポリイミドフィルム表面の微細突起数は 1.0×10^7 個/ mm^2 であった。

【0020】【実施例5】ポリアミック酸の最高加熱温度を 450°C （ポリイミドの $T_g = 360^\circ\text{C}$ ）とし、 200°C から 450°C まで20分間で昇温させた後、 450°C にて5分間の加熱を行なった以外は実施例1と同様にして、厚さ $56\mu\text{m}$ の芳香族ポリイミドフィルムを製造した。この芳香族ポリイミドフィルム表面の微細突起*

*数は 1.8×10^7 個/ mm^2 であった。

【0021】【実施例6】ポリアミック酸の最高加熱温度を 450°C （ポリイミドの $T_g = 360^\circ\text{C}$ ）とし、 200°C から 450°C まで20分間で昇温させた後、 450°C にて5分間の加熱を行なった以外は実施例1と同様にして、厚さ $12\mu\text{m}$ の芳香族ポリイミドフィルムを製造した。この芳香族ポリイミドフィルム表面の微細突起数は 5.0×10^6 個/ mm^2 であった。

【0022】【比較例1】ポリアミック酸の最高加熱温度を 300°C （ポリイミドの $T_g = 360^\circ\text{C}$ ）とし、 200°C から 300°C まで10分間で昇温させた以外は実施例1と同様にして、厚さ $35\mu\text{m}$ の芳香族ポリイミドフィルムを製造した。この芳香族ポリイミドフィルム表面には微細突起が生成していなかった。

【0023】【比較例2】ポリアミック酸の最高加熱温度を 350°C （ポリイミドの $T_g = 360^\circ\text{C}$ ）とし、 200°C から 350°C まで15分間で昇温させた以外は実施例1と同様にして、厚さ $35\mu\text{m}$ の芳香族ポリイミドフィルムを製造した。この芳香族ポリイミドフィルム表面には微細突起が生成していなかった。

【0024】【磁気テープ支持体としての評価】各例にて得られたポリイミドフィルム表面に、真空蒸着により厚さ $0.2\mu\text{m}$ のCo-Cr合金層を形成して磁気テープとし、磁気テープの電磁変換特性、走行性および耐久性を前記の方法により評価した。その結果を表1に示す。

【0025】

【表1】

表1

	微細突起数 ($\times 10^6$)	電磁変換特性	走行性	耐久性
実施例1	5	A	A	A
実施例2	26	A	A	A
実施例3	23	A	A	A
実施例4	10	A	A	A
実施例5	18	A	A	A
実施例6	5	A	A	A
比較例1	0	A	B	B
比較例2	0	A	B	B

【0026】【実施例7】p-フェニレンジアミン（P PD）の使用量を0.15モル、そして4,4'-ジアミノジフェニルエーテル（4,4'-DADE）の使用量を0.15モルに変えた以外は実施例1と同様にしてポリアミック酸を得た。この溶液の対数粘度（ 30°C 、 $0.5\text{g}/100\text{mL}$ 、 N,N -ジメチルアセトアミド）は2.61であり、回転粘度は4300ポイズ（ 30°C ）であった。上記のポリアミック酸溶液をガラス板上に流延して

ポリアミック酸溶液の皮膜を形成し、その皮膜を 120°C の熱風で20分間乾燥して溶媒を留去して、ポリアミック酸フィルムを形成した。次に、ポリアミック酸フィルムをガラス板からはがした。このフィルムの加熱減量は37.6重量%であった。このポリアミック酸フィルムを金属棒にとり付けて、熱風乾燥器内で 200°C から 400°C まで20分間で昇温して、厚さ $39\mu\text{m}$ の芳香族ポリイミドフィルムを製造した。なお、この芳香族ポ

リイミドフィルムのガラス転移温度は330℃であった。この芳香族ポリイミドフィルム表面の微細突起数は 2.8×10^7 個/mm²であった。

【0027】〔実施例8〕ポリアミック酸の最高加熱温度を410℃（ポリイミドのT_g=330℃）とし、200℃から410℃まで20分間で昇温させた以外は実施例7と同様にして、厚さ39μmの芳香族ポリイミドフィルムを製造した。この芳香族ポリイミドフィルム表面の微細突起数は 2.5×10^7 個/mm²であった。

【0028】〔実施例9〕ポリアミック酸の最高加熱温度を450℃（ポリイミドのT_g=330℃）とし、200℃から450℃まで25分間で昇温させた以外は実施例7と同様にして、厚さ39μmの芳香族ポリイミドフィルムを製造した。この芳香族ポリイミドフィルム表面の微細突起数は 4.1×10^7 個/mm²であった。

【0029】〔比較例3〕ポリアミック酸の最高加熱温度を300℃（ポリイミドのT_g=330℃）とし、200℃から300℃まで10分間で昇温させた以外は実*

* 実施例7と同様にして、厚さ39μmの芳香族ポリイミドフィルムを製造した。この芳香族ポリイミドフィルム表面には微細突起が生成していなかった。

【0030】〔比較例4〕ポリアミック酸の最高加熱温度を340℃（ポリイミドのT_g=350℃）とし、200℃から350℃まで15分間で昇温させた以外は実施例7と同様にして、厚さ39μmの芳香族ポリイミドフィルムを製造した。この芳香族ポリイミドフィルム表面には微細突起が生成していなかった。

10 【0031】〔磁気テープ支持体としての評価〕各例にて得られたポリイミドフィルム表面に、真空蒸着により厚さ0.2μmのCo-Cr合金層を形成して磁気テープとし、磁気テープの電磁変換特性、走行性および耐久性を前記の方法により評価した。その結果を表2に示す。

【0032】

【表2】

表2

	微細突起数 ($\times 10^6$)	電磁変換特性	走行性	耐久性
実施例7	26	A	A	A
実施例8	25	A	A	A
実施例9	41	A	A	A
比較例3	0	A	B	B
比較例4	0	A	B	B

【0033】〔実施例10〕p-フェニレンジアミン（PPD）の使用量を0.12モルそして4,4'-ジアミノジフェニルエーテル（4,4'-DADE）の使用量を0.15モルに変え、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（s-BPDA）の使用量を0.12モル、そしてピロメリット酸二無水物（PMDA）の使用量を0.18モルに変えた以外は、実施例1と同様にしてポリアミック酸を得た。この溶液の対数粘度（30℃、0.5g/100mL、N,N-ジメチルアセトアミド）は2.01であり、回転粘度は1500ポイズ（30℃）であった。上記のポリアミック酸溶液をガラス板上に流延してポリアミック酸溶液の皮膜を形成し、その皮膜を120℃の熱風で20分間乾燥して溶媒を留去して、ポリアミック酸フィルムを形成した。次に、ポリアミック酸フィルムをガラス板からはがした。このフィルムの加熱減量は36.2重量%であった。このポリアミック酸フィルムを金属枠にとり付けて、熱風乾燥器内で200℃から400℃まで20分間で昇温して、厚さ43μmの芳香族ポリイミドフィルムを製造した。なお、この芳香族ポリイミドフィルムのガラス転移温度は350℃であった。この芳香族ポリイミドフィルム表面の微

30 細突起数は 9.0×10^6 個/mm²であった。

【0034】〔実施例11〕ポリアミック酸の最高加熱温度を410℃（ポリイミドのT_g=350℃）とし、200℃から410℃まで20分間で昇温させた以外は実施例10と同様にして、厚さ43μmの芳香族ポリイミドフィルムを製造した。この芳香族ポリイミドフィルム表面の微細突起数は 3.4×10^7 個/mm²であった。

40 【0035】〔実施例12〕ポリアミック酸の最高加熱温度を450℃（ポリイミドのT_g=350℃）とし、200℃から450℃まで25分間で昇温させた以外は実施例10と同様にして、厚さ43μmの芳香族ポリイミドフィルムを製造した。この芳香族ポリイミドフィルム表面の微細突起数は 2.3×10^7 個/mm²であった。

【0036】〔比較例5〕ポリアミック酸の最高加熱温度を300℃（ポリイミドのT_g=350℃）とし、200℃から300℃まで10分間で昇温させた以外は実施例10と同様にして、厚さ43μmの芳香族ポリイミドフィルムを製造した。この芳香族ポリイミドフィルム表面には微細突起が生成していなかった。

50

【0037】【比較例6】ポリアミック酸の最高加熱温度を340℃（ポリイミドのT_g=350℃）とし、200℃から350℃まで15分間で昇温させた以外は実施例10と同様にして、厚さ43μmの芳香族ポリイミドフィルムを製造した。この芳香族ポリイミドフィルム表面には微細突起が生成していなかった。

【0038】【磁気テープ支持体としての評価】各例に*

*て得られたポリイミドフィルム表面に、真空蒸着により厚さ0.2μmのCo-Cr合金層を形成して磁気テープとし、磁気テープの電磁変換特性、走行性および耐久性を前記の方法により評価した。その結果を表3に示す。

【0039】

【表3】

表3

	微細突起数(×10 ⁶)	電磁変換特性	走行性	耐久性
実施例10	9	A	A	A
実施例11	34	A	A	A
実施例12	23	A	A	A
比較例5	0	A	B	B
比較例6	0	A	B	B

【0040】【実施例13】p-フェニレンジアミン（PPD）の使用量を0.12モルそして4,4'-ジアミノジフェニルエーテル（4,4'-DADE）の使用量を0.18モルに変え、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（s-BPDA）の使用量を0.09モル、そしてピロメリット酸二無水物（PMDA）の使用量を0.21モルに変えた以外は、実施例1と同様にしてポリアミック酸を得た。この溶液の対数粘度（30℃、0.5g/100mL、N,N-ジメチルアセトアミド）は1.90であり、回転粘度は1200ポイズ（30℃）であった。上記のポリアミック酸溶液をガラス板上に流延してポリアミック酸溶液の皮膜を形成し、その皮膜を120℃の熱風で20分間乾燥して溶媒を留去して、ポリアミック酸フィルムを形成した。次に、ポリアミック酸フィルムをガラス板からはがした。このフィルムの加熱減量は34.7重量%であった。このポリアミック酸フィルムを金属枠にとり付けて、熱風乾燥器内で200℃から400℃まで20分間で昇温して、厚さ37μmの芳香族ポリイミドフィルムを製造した。なお、この芳香族ポリイミドフィルムのガラス転移温度は350℃であった。この芳香族ポリイミドフィルム表面の微細突起数は1.2×10⁷個/mm²であった。

【0041】【実施例14】ポリアミック酸の最高加熱温度を410℃（ポリイミドのT_g=350℃）とし、200℃から410℃まで20分間で昇温させた以外は実施例10と同様にして、厚さ37μmの芳香族ポリイミドフィルムを製造した。この芳香族ポリイミドフィルム表面の微細突起数は4.2×10⁷個/mm²であつ*

※た。

20 【0042】【実施例15】ポリアミック酸の最高加熱温度を450℃（ポリイミドのT_g=350℃）とし、200℃から450℃まで25分間で昇温させた以外は実施例10と同様にして、厚さ37μmの芳香族ポリイミドフィルムを製造した。この芳香族ポリイミドフィルム表面の微細突起数は3.6×10⁷個/mm²であった。

30 【0043】【比較例7】ポリアミック酸の最高加熱温度を300℃（ポリイミドのT_g=350℃）とし、200℃から300℃まで10分間で昇温させた以外は実施例13と同様にして、厚さ37μmの芳香族ポリイミドフィルムを製造した。この芳香族ポリイミドフィルム表面には微細突起が生成していなかった。

【0044】【比較例8】ポリアミック酸の最高加熱温度を340℃（ポリイミドのT_g=350℃）とし、200℃から350℃まで15分間で昇温させた以外は実施例13と同様にして、厚さ43μmの芳香族ポリイミドフィルムを製造した。この芳香族ポリイミドフィルム表面には微細突起が生成していなかった。

40 【0045】【磁気テープ支持体としての評価】各例にて得られたポリイミドフィルム表面に、真空蒸着により厚さ0.2μmのCo-Cr合金層を形成して磁気テープとし、磁気テープの電磁変換特性、走行性および耐久性を前記の方法により評価した。その結果を表4に示す。

【0046】

【表4】

表4

	微細突起数(×10 ⁶)	電磁変換特性	走行性	耐久性
--	--------------------------	--------	-----	-----

13		14		
実施例13	12	A	A	A
実施例14	42	A	A	A
実施例15	36	A	A	A
<hr/>				
比較例7	0	A	B	B
比較例8	0	A	B	B

【0047】【実施例16～28】p-フェニレンジアミン（PPD）、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル（4,4'-DADE）、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（s-BPDA）、そしてピロメリット酸二無水物（PMDA）の使用量をそれぞれ第5表に示す使用量に変えた以外は、実施例1と同様にしてポリアミック酸を得た。得られたポリアミック酸溶液をガラス板上に流延してポリアミック酸溶液の皮膜を形成し、その皮膜を120℃の熱風で20分間乾燥して溶媒を留去して、ポリアミック酸フィルムを形成したのち、このフ＊

＊フィルムをはがした。このポリアミック酸フィルムを金属枠にとり付けて、熱風乾燥器内で200℃から第5表記載の最高温度まで20分間（最高温度が400℃および410℃の場合）、あるいは25分間（最高温度が450℃の場合）で昇温して、第5表に記載の厚さを有する芳香族ポリイミドフィルムを製造した。得られた芳香族ポリイミドフィルム表面の微細突起数を表5に示す。

【0048】

【表5】

表5

実施例	カルボン酸 BPDA/PMDA	ジアミン PPD/DADE	最高加熱 温度 ℃	ポリイミド Tg ℃	フィルム 厚 μm	微細突起数 ×10 ⁶
16	0.06/0.24	0.12/0.18	410	345	39	10
17	0.06/0.24	0.12/0.18	450	345	39	12
18	0.15/0.15	0.09/0.21	400	302	26	15
19	0.15/0.15	0.18/0.12	410	347	34	4
20	0.15/0.15	0.18/0.12	450	347	34	9
21	0.09/0.21	0.09/0.21	410	342	48	31
22	0.09/0.21	0.09/0.21	450	342	48	28
23	0.18/0.12	0.15/0.15	400	314	27	6
24	0.12/0.18	0.15/0.15	400	357	30	5
25	0.12/0.18	0.09/0.21	450	335	25	44
26	0.09/0.21	0.06/0.24	450	335	36	27
27	0.06/0.24	0.06/0.24	450	357	28	24
28	0.06/0.24	0.03/0.27	450	328	24	19

【0049】注：表5において、BPDAはs-BPDAを表わし、DADEは、4,4'-DADEを表わす。
実施例16～28にて得られたポリイミドフィルム表面※40

※に、真空蒸着により厚さ0.2μmのCo-Cr合金層を形成して磁気テープとし、磁気テープの電磁変換特性、走行性および耐久性を前記の方法により評価したところ、いずれの項目についてもAの評価が得られた。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

G11B 5/704

// B29K 79:00

B29L 7:00

識別記号

片内整理番号

FI

技術表示箇所

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.